

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
17. Juli 2003 (17.07.2003)

PCT

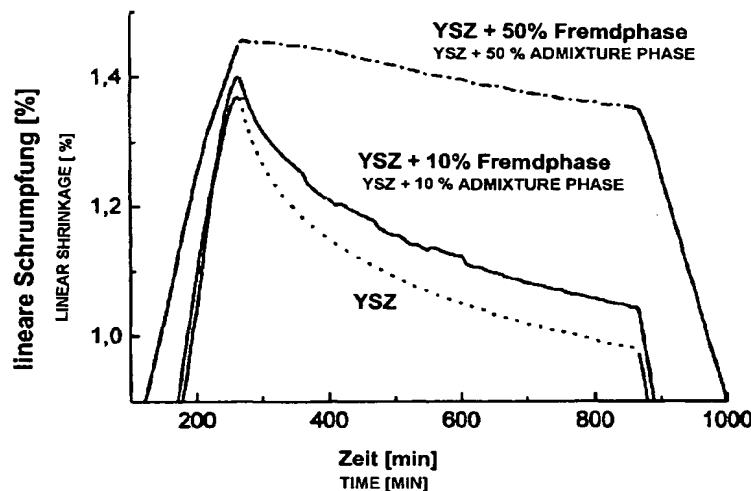
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/057941 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C23C 4/10, F16L 59/00
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE02/04636
- (22) Internationales Anmeldedatum:
18. Dezember 2002 (18.12.2002)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
102 00 803.5 11. Januar 2002 (11.01.2002) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH [DE/DE]; Wilhelm-Johnen-Straße, 52425 Jülich (DE).
- (72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): VABEN, Robert [DE/DE]; Englerthstraße 10, 52134 Horzogenrath (DE). SCHWARTZ-LÜCKGE, Sigrid [DE/DE]; Klosterberg 3, 52249 Eschweiler (DE). JUNGES, Wolfgang [DE/DE]; Antoniusstrasse 84, 52249 Eschweiler (DE). CAO, Xuegang [CN/CN]; Department of Chemistry, Hunan Normal University, Changsha 410006, Hunan (CN). STÖVER, Detlev [DE/DE]; Taubenforst 9, 52382 Niederzier (DE).
- (74) Anwalt: FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH; Fachbereich Patente, 52425 Jülich (US).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: PRODUCTION OF A CERAMIC MATERIAL FOR A HEAT-INSULATING LAYER AND HEAT-INSULATING LAYER CONTAINING SAID MATERIAL

(54) Bezeichnung: HERSTELLUNG EINES KERAMISCHEN WERKSTOFFES FÜR EINE WARMEDAMMSCHICHT SOWIE DEN WERKSTOFF ENTHALTENE WARMEDÄMMSCHICHT



(57) Abstract: The method for the production of a material having a reduced sintering tendency is characterised in that an admixture phase of 0.1 50 vol. % is added to the starting material prior to sintering, said phase comprising at least one pyrochlore compound from the group consisting of $(La_{2-x}Zr_x)O_{7-y}$, $(Gd_{2-x}Zr_x)O_{7-y}$, $(d_{2-x}Zr_x)O_{7-y}$, $(Sm_{2-x}Zr_x)O_{7-y}$, $(u_{2-x}Zr_x)O_{7-y}$, $(La_{2-x}Hf_x)O_{7-y}$, or a mixture). The following substances can be used as suitable starting materials: partially and fully stabilised zircon oxide, perovskites, spinels, mullites, cerium compounds or also defective fluorite compounds which have regularly, significantly reduced sintering activities by adding an admixture phase. Said characteristic enables said material to be used in an advantageous manner as a heat-insulating layer.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 03/057941 A1



(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(57) Zusammenfassung: Das Verfahren zur Herstellung eines Werkstoffes mit verringerter Sinterneigung, ist dadurch gekennzeichnet, das dem Ausgangsmaterial des Werkstoffes vor dem Sintern eine Fremdphase mit einem Anteil von 0,1 bis 50 Vol.-% zugegeben wird, wobei die Fremdphase wenigstens eine Pyrochlorverbindung aus der Gruppe umfassend ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, oder eine Mischung), aufweist. Als geeignete Ausgangsmaterialien lassen sich teil- und vollstabilisiertes Zirkonoxid, Perowskite, Spinelle, Mullite, Cerverbindungen oder auch Defekt-Fluoritverbindungen nennen, die durch den Zusatz einer Fremdphase regelmäßig deutlich verringerte Sinteraktivitäten aufweisen. Diese Eigenschaft bewirkt den vorteilhaften Einsatz dieses Werkstoffes als Wärmedämmschicht.

Beschreibung

Herstellung eines keramischen Werkstoffes für eine
Wärmedämmschicht sowie eine den Werkstoff enthaltene
Wärmedämmschicht

Die Erfindung betrifft einen keramischen Werkstoff für
eine Wärmedämmschicht, der insbesondere für den Einsatz
bei Temperaturen oberhalb von 1300 °C vorgesehen ist.
Des weiteren betrifft die Erfindung ein Verfahren zur
5 Herstellung eines solchen keramischen Werkstoffes sowie
einer diesen Werkstoff enthaltenden Wärmedämmschicht.

Stand der Technik

Bauteile von Wärmekraftmaschinen, wie beispielsweise
10 Schaufeln von Gasturbinen, unterliegen einer sehr hohen
Beanspruchung auf Grund sehr hoher Temperaturen. Diese
hohen Temperaturen werden benötigt, um einen hohen Wir-
kungsgrad zu erzielen, führen aber typischerweise zu
einer verstärkten Hochtemperaturkorrosion und zur Oxi-
15 dation der Bauteile.

Aus der Literatur sind verschiedene Materialien be-
kannt, die für den Einsatz bei Temperaturen von bis zu
1200 °C geeignet sind. Bei Temperaturen oberhalb von
20 1200 °C weisen diese Materialien nachteilig jedoch re-
gelmäßig keine lange Lebensdauer auf.

In der Regel werden temperaturbelastete Bauteile durch
eine oder mehrere Schichten geschützt.

Ein typisches Schichtsystem besteht beispielsweise aus einer ersten Basisschicht aus MCrAlY, wobei M ein Metall aus der Gruppe Eisen, Nickel, Kobalt oder einer Mischung dieser Metalle ist. Auf diese Basisschicht ist typischerweise eine Aluminiumoxidschicht angeordnet, auf der sich die äußere eigentliche thermische Schutzschicht (Wärmedämmschicht = WDS) befindet. Als Materialien für die Standard Wärmedämmschicht haben sich Yttrium teil- oder vollstabilisiertes Zirkonoxid (YSZ), Cer stabilisiertes Zirkonoxid, Scandium stabilisiertes Zirkonoxid oder mit Seltenerdoxiden stabilisiertes Zirkonoxid herausgestellt. Diese Schichten erlauben eine Oberflächentemperatur der Bauteile von 1200 °C. Höhere Temperaturen führen regelmäßig durch Sintereffekte und/oder Phasenumwandlungen im teilstabilisierten YSZ zu vorzeitigem Versagen der Schichten und damit der Bauteile.

Es sind eine Reihe von Materialien aus der Literatur bekannt, die bei Temperaturen oberhalb von 1200 °C eine erhöhte Phasenstabilität aufweisen. Nachteilig zeigen diese Materialien jedoch bei den hohen Anwendungstemperaturen deutliche Sinterneigung. Dies führt zu einer Verdichtung der WDS und damit zu einer Reduzierung der Thermoschockbeständigkeit, welches ebenfalls nachteilig ein Versagen der WDS bewirkt.

Aus US 4,321,311 A1 ist bekannt, Turbinenschaufeln durch Zwei-Schichtsysteme zu schützen. Die erste Schicht besteht aus einer MCrAlY-Legierung mit M = Metall, beispielsweise Nickel oder Kobalt. Die zweite keramische Schicht besteht beispielsweise aus Zirkonoxid (ZrO_2). Die MCrAlY-Schicht hat die Aufgabe, das Bauteil

gegen Heissgaskorrosion zu schützen und gleichzeitig als Haftvermittlerschicht für die eigentliche Wärmeschutzschicht zu wirken.

Aufgabe und Lösung

5 Aufgabe der Erfindung ist es, eine Wärmedämmschicht zu schaffen, die bei Temperaturen oberhalb von 1200 °C beständiger und Thermoschock-resistenter ist, als die Wärmedämmschichten, die bislang aus dem Stand der Technik bekannt sind. Eine weitere Aufgabe der Erfindung
10 ist es, ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Wärmedämmschicht bereitzustellen, sowie ein Verfahren zur Herstellung eines Werkstoffes mit verringerter Sinterneigung.

15 Eine erste Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung eines Werkstoffes mit verringerter Sinterneigung mit den Merkmalen des Hauptanspruchs. Eine weitere Aufgabe wird gelöst durch eine Wärmedämmschicht mit der Gesamtheit der Merkmale gemäß Anspruch 4. Die
20 letzte Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Wärmedämmschicht nach einem der Nebenansprüche 12 bis 15. Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung finden sich in den jeweils rückbezogenen Ansprüchen wieder.

25 Gegenstand der Erfindung

Das Verfahren zur Herstellung eines Werkstoffes mit verringerter Sinterneigung umfasst den Schritt, dass dem Ausgangsmaterial des Werkstoffes vor dem Sintern eine Fremdphase zugegeben wird. Die Fremdphase weist
30 dabei erfindungsgemäß wenigstens eine Pyrochlorverbindung auf. Geeignete Pyrochlorverbindungen für diese

Anwendung sind insbesondere $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, oder eine Mischung aus diesen Pyrochloren.

5 Die zugegebene Fremdphase führt vorteilhaft zu einer Verringerung der Sinteraktivität. Die Fremdphase ist regelmäßig nicht im Matrixgitter des Ausgangsmaterials löslich. Zudem geht die Fremdphase keine Reaktionen mit dem Ausgangsmaterial ein. Der zugegebene Fremdphasenanteil liegt zwischen 0,1 und 50 Vol.-% bezogen auf den
10 gesinterten Werkstoff. Vorteilhafte Bereiche liegen zwischen 10 und 50 Vol.-%.

Es hat sich herausgestellt, dass Pyrochlorverbindungen vorteilhaft als Fremdphasenmaterialien für teil- und
15 vollstabilisiertes Zirkonoxid eingesetzt werden können. Stabilisatoren können dabei unter anderem Y_2O_3 , Sc_2O_3 oder auch Ce_2O_3 sein. Bei der Vollstabilisierung des Zirkonoxids, z. B. 8 mol-% Y_2O_3 -stabilisiertes ZrO_2 , ergibt sich der besondere Vorteil, dass bei Temperaturerhöhung der Werkstoff keine Phasenumwandlung durchläuft,
20 sondern bis zum Schmelzpunkt in kubischer Form vorliegt. Untersuchungen im Rahmen der Entwicklung gradiertter und mehrlagiger Systeme aus $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ und YSZ zeigten, dass diese Systeme Temperaturen über 1300 °C
25 für mehr als 100 Stunden ausgesetzt wurden, ohne daß Grenzflächenreaktionen zwischen $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ und YSZ festgestellt werden konnten. Dies bestätigt die hohe Phasenstabilität des Systems $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ / YSZ.

30 Weitere Ausgangsmaterialien, bei denen sich der Zusatz einer Fremdphase aus Pyrochloren als besonders geeignet

für die Verringerung der Sintereigenschaften herausgestellt hat, sind Perowskite, wie beispielsweise SrZrO_3 oder Verbindungen der allgemeinen Form ABO_3 , mit
A = La, Ce, Pr und Nd und B = Er, Tm, Yb, und Lu, sowie
5 Cerverbindungen, wie beispielsweise CeO_2 .

Ferner sind die genannten Pyrochlore als Fremdphase auch für Spinelle oder auch Mullite als Ausgangsmaterialien ebenfalls gut geeignet, um die Sintereigenschaften zu verbessern. Typische Kombinationen sind beispielsweise MgAl_2O_4 (Spinell) mit Zusatz von 30 %
10 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ oder auch von 30 % $\text{Eu}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ oder auch $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ (Mullite) mit Zusatz von 25 % $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ oder Zusatz von 25 % $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$.

Insbesondere wurde gefunden, dass sich Pyrochlorverbindungen auch vorteilhaft als Fremdphasenzusatz für Defektfluoritverbindungen eignen. Dies gilt in ganz besonderem Maße für die nachfolgend aufgeführten
15 (Defekt-)Fluoritverbindungen aus $\text{SE}_{1-2x}\text{Ce}_2\text{O}_{4+3x}$ oder $\text{SE}_{2-2x}\text{Zr}_2\text{O}_{4+3x}$ bzw. $\text{SE}_{2-2x}\text{Hf}_2\text{O}_{4+3x}$ mit $0 < x \leq 1$. SE1 und SE2
20 sind Seltenerdelemente, wobei SE2 so zu wählen sind, dass sich bei den angegebenen Konzentrationen die Defektfluoritstruktur einstellt.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren Werkstoffe eignen sich insbesondere als Materialien für
25 Wärmedämmschichten. Die verringerte Sinterneigung der Werkstoffe führt regelmäßig bei einer daraus hergestellten und auf einem Bauteil aufgetragenen Wärmedämmschicht zu einer erhöhten Phasenstabilität und einer Verbesserung der Thermoschockstabilität, so dass Anwendungen bei Temperaturen oberhalb von 1200 °C möglich
30

werden.

Im Rahmen der Erfindung sind mehrere Verfahren zur Herstellung einer Wärmedämmschicht aus einem der erfindungsgemäßen Werkstoffe denkbar.

5 Ein erstes Verfahren nach Anspruch 12 sieht vor, das Ausgangsmaterial und die Fremdphase als gemeinsame Pulvermischung über die Plasmaspritztechnik (PS) auf einem Substrat (insbesondere eine Bauteil) abzuscheiden. Dabei werden die pulverförmigen Ausgangsmaterialien zu-
10 nächst in einem Plasma aufgeschmolzen und anschließend abgeschieden. Diesem Ausgangspulver kann die Fremdphase als Pulver zugegeben werden. Vorteilhaft weist die Fremdphase eine ähnliche oder feinere Körnung als das Ausgangsmaterial auf, und wird homogen mit diesem ver-
15 mischt.

Eine zweite Möglichkeit bietet die Abscheidung des Werkstoffs über eine Elektronenstrahlverdampfung (PVD) gemäß Anspruch 13. Dabei diesem Verfahren geht man von sogenannten Ingots aus, die im Elektronenstrahl ver-
20 dampft werden. Die Ingots selbst werden üblicherweise durch Sinterung des pulverförmigen Ausgangsmaterials hergestellt. Daher kann eine Zugabe der Fremdphase ebenfalls als Pulver erfindungsgemäß schon in diesem Verfahrensstadium erfolgen.

25 Die Struktur der auf diese Weise erzeugten Schichten ist sehr unterschiedlich. So ergeben sich bei dem PS-Verfahren Schichten mit lamellenartigen Strukturen mit vielen Rissen und Poren, während sich bei dem PVD-Verfahren stengelkristalline Strukturen ausbilden. Bei-

den Verfahren gemeinsam ist jedoch, dass sich eine Sinterung regelmäßig nachteilig auf die Beständigkeit bei hohen Temperaturen auswirkt.

5 Im Rahmen der Erfindung kann die erfindungsgemäße Wärmedämmschicht auch über eine Haftschrift auf dem eigentlichen Bauteil angeordnet werden. Typischerweise wird zwischen einem Substratwerkstoff (Bauteil) und einer keramischen Wärmedämmschicht eine Haftvermittlerschicht angeordnet. Diese bewirkt eine verbesserte Haftung zwischen den Schichten und schützt zudem das Substrat vor Oxidation. Die erfindungsgemäßen Wärmedämmschichten können auf allen gängigen Haftvermittlerschichten aufgebracht werden. Dazu zählen die plasma-
10 gespritzten, insbesondere im Vakuum plasmagespritzten (VPS) MCrAlY-Schichten mit $M = \text{Ni}$ oder Cr . Für das Aufbringen einer Wärmedämmschicht mittels des PVD-Verfahrens ist eine Glättung der Oberfläche der Haftvermittlerschicht notwendig. Alternativ werden Aluminid- oder Platinaluminid-Schichten als Haftvermittlerschicht eingesetzt. Auch über das PVD-Verfahren hergestellte
15 MCrAlY-Schichten sind möglich.
20

Da die über das PS- oder PVD-Verfahren erzeugte Wärmedämmschicht regelmäßig eine offene Porosität aufweist, ist es auch möglich bei der Herstellung der Wärmedämmschicht zunächst nur eine Schicht aus dem Ausgangsmaterial auf dem Substrat abzuscheiden. Erst in einem weiteren Schritt wird die abgeschiedene poröse Schicht mit einer Flüssigkeit infiltriert, die die Fremdphase enthält. Dies kann beispielsweise in Form eines Schlickers
25 erfolgen. Als Trägerflüssigkeit sind insbesondere Wasser, Ethanol oder andere leicht flüchtige Alkohole zu
30

nennen. Die Trägerflüssigkeit enthält die Fremdphase in Form eines sehr feinen Pulvers, welches leicht in die Poren der abgeschiedenen Schicht einzudringen vermag. Die Trägerflüssigkeit wird durch leichtes Erwärmen aus der Schicht abgedampft. Die Fremdphase bleibt als fein verteiltes Pulver auf der Oberfläche der Poren der Schicht aus dem Ausgangsmaterial zurück. Bei der anschließenden Sinterung, die primär auf Basis von Oberflächen diffusion abläuft, wird so vorteilhaft die Sinterung durch die Fremdphase stark unterdrückt.

Es ist auch denkbar, ein kombiniertes Verfahren gemäß Anspruch 15 anzuwenden. Beispielsweise kann ein erster Teil der Fremdphase mit dem Ausgangsmaterial gemischt als Schicht abgeschieden werden und ein weiterer Teil der Fremdphase wird anschließend durch Infiltration der porösen Schicht zugegeben. Dies kann den vorteilhaften Effekt der Verringerung der Sinterneigung verstärken.

Spezieller Beschreibungsteil

Nachfolgend wird der Gegenstand der Erfindung anhand einer Figur und zweier Ausführungsbeispiele näher erläutert, ohne daß der Gegenstand der Erfindung dadurch beschränkt wird.

Die Figur zeigt die Schrumpfung einer plasmagespritzten YSZ-Schicht im Vergleich zu einer mit $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ dotierten YSZ-Schicht bei 1300 °C. Man erkennt deutlich, dass die Schrumpfung aufgrund der Sinterung durch die Zugabe einer Fremdphase deutlich verringert werden kann.

Beispiel 1

Vollstabilisiertes YSZ mit 8 mol-% Y_2O_3 werden mit 10

bis 50 Vol.-% $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ gemischt. Die Durchmischung erfolgt in einem Taumelmischer mit ZrO_2 -Mahlkugeln in Ethanol für 24 Stunden. Aus dieser Suspension, die einen hohen Feststoffanteil aufweist, wird über Sprühtrocknung ein rieselfähiges Pulver erzeugt. Mit der atmosphärischen Plasmaspritztechnik (APS) wird das Pulver auf einem vorab mit einer VPS-MCrAlY-Schicht versehenem Nickelbasis-Superlegierungssubstrat abgeschieden. Die starke Reduzierung des unerwünschten Sinterns in der dotierten Wärmedämmschicht wird in der Figur dargestellt. Während eine WDS aus reinem YSZ innerhalb von 10 Stunden um etwa 0,4 % schrumpft, fällt die Schrumpfung bei der mit 10 Vol.-% $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ dotierten Schicht um etwa 15 % geringer aus.

Deutlich stärker ist der Effekt, bei einer Zugabe an Fremdphase von ca. 50 Vol.-%. Dort wird die Schrumpfung aufgrund der Sinterung auf ein Viertel der einer reinen YSZ-Schicht reduziert.

Beispiel 2

Einem Ausgangsmaterial aus $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ wird YSZ als Fremdphase zugegeben. Dabei werden schon bei der Herstellung die Pulver entsprechend gemischt. Die homogene, hochkonzentrierte Mischung wird über Sprühtrocknung zu einem rieselfähigen Pulver verarbeitet. Mit der atmosphärischen Plasmaspritztechnik (APS) wurde das Pulver auf einem vorab mit einer VPS-MCrAlY-Schicht versehenem Nickelbasis-Superlegierungssubstrat abgeschieden. Es wurden zwei verschiedene Schichten aus $\text{La}_2(\text{Zr}_{0,3}\text{Ce}_{0,7})\text{O}_7$ und $\text{La}_2(\text{Zr}_{0,7}\text{Ce}_{0,3})\text{O}_7$ hergestellt. Bei diesen Verbindungen wurde gegenüber dem reinen Ausgangsmaterial $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$

(Defektfluoritstruktur) vorteilhaft eine Reduzierung des Sinterns in plasmagespritzten Schichten um den Faktor 2 bis 10 erreicht.

Alternativ kann eine Wärmedämmschicht aus dieser Werkstoffkombination auch über das EB-PVD-Verfahren hergestellt werden. Dazu wird aus der Pulvermischung aus Ausgangsmaterial und Fremdphase über einen Sinterprozess zunächst ein Ingot hergestellt. Als Substrat dient in diesem Fall eine Nickelbasis-Superlegierung mit einer geglätteten MCrAlY-Schicht mit $M = \text{Ni}$ oder Co oder eine über CVD-Verfahren abgeschiedene Platin-Aluminid-Schicht.

Abkürzung der Verfahren:

CVD = (chemical vapor deposition)
Chemische Vakuum Abscheidung

PVD = (physical vapor deposition)
Physikalische Vakuum Abscheidung

EB-PVD = (electron-beam physical vapor deposition)
Elektronenstrahl-Verdampfung

PS = Plasmaspritztechnik

VPS = Vakuum Plasmaspritztechnik

APS = atmosphärische Plasmaspritztechnik

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Werkstoffs mit ver-
ringelter Sinterneigung, dadurch gekennzeichnet,
dass dem Ausgangsmaterial des Werkstoffes vor dem
Sintern eine Fremdphase mit einem Anteil von 0,1
5 bis 50 Vol.-% zugegeben wird, wobei die Fremdphase
wenigstens eine Pyrochlorverbindung aus der Gruppe
umfassend ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$,
 $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, oder eine Mischung), aufweist.
2. Verfahren nach vorhergehendem Anspruch 1, bei dem
10 als Ausgangsmaterial ein voll- oder teilstabili-
siertes Zirkonoxid, eine Perowskitverbindung, ein
Spinell, ein Mulite oder eine Cerverbindung einge-
setzt wird.
3. Verfahren nach vorhergehendem Anspruch 1, bei dem
15 als Ausgangsmaterial eine (Defekt-)Fluoritver-
bindung aus $\text{SE}_{1-2x}\text{Ce}_2\text{O}_{4+3x}$ oder $\text{SE}_{2-2x}\text{Zr}_2\text{O}_{4+3x}$ bzw.
 $\text{SE}_{2-2x}\text{Hf}_2\text{O}_{4+3x}$ mit $0 < x \leq 1$ eingesetzt wird.
4. Werkstoff für eine Wärmedämmschicht, aus einem Aus-
gangsmaterial und einer Fremdphase mit einem Gehalt
20 von 0,1 bis 50 Gew.-%, dadurch gekennzeichnet,
dass der Werkstoff eine um wenigstens 5 % geringere
Sinterneigung aufweist, als das reine Ausgangsmate-
rial.
5. Werkstoff nach vorhergehendem Anspruch 4, mit einem
25 Ausgangsmaterial aus voll oder teilstabilisiertem
YSZ und einer Fremdphase aus der Gruppe umfassend
(Pyrochlor-Verbindungen, Perowskite, Spinelle oder
Granate).

6. Werkstoff nach vorhergehendem Anspruch 5, mit einem Pyrochlor als Fremdphase aus der Gruppe umfassend ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Dy}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, oder eine Mischung).
- 5 7. Werkstoff nach vorhergehendem Anspruch 4, mit einem Ausgangsmaterial aus einer Perowskit-Verbindung und einer Fremdphase aus Pyrochlor-Verbindung.
8. Werkstoff nach vorhergehendem Anspruch 7, mit einem Perowskit als Ausgangsmaterial aus SrZrO_3 oder der
10 allgemeinen Formel ABO_3 , mit $A = \text{La, Ce, Pr oder Nd}$
und
 $B = \text{Er, Tm, Yb oder Lu}$.
9. Werkstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche 7 oder 8, mit einem Pyrochlor als Fremdphase aus der
15 Gruppe umfassend ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$,
 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, oder eine Mischung).
10. Werkstoff nach vorhergehendem Anspruch 4, mit einem Ausgangsmaterial aus einer Pyrochlor-Verbindung und einer Fremdphase aus einer (Defekt-)Fluorit-
20 Verbindung oder aus einem voll-stabilisiertem YSZ.
11. Werkstoff nach vorhergehendem Anspruch 10, mit einer (Defekt-)Fluorit als Fremdphase aus der Gruppe umfassend $\text{SE1}_{2x}\text{Ce}_2\text{O}_{4+3x}$ oder $\text{SE2}_{2x}\text{Zr}_2\text{O}_{4+3x}$ bzw.
25 $\text{SE2}_{2x}\text{Hf}_2\text{O}_{4+3x}$ mit $0 < x \leq 1$. SE1 und SE2 sind Selten-erdelemente, wobei SE2 so zu wählen sind, dass sich bei den angegebenen Konzentrationen die Defektfluoritstruktur einstellt.

12. Verfahren zur Herstellung einer Wärmedämmschicht
aus einem Werkstoff nach einem der vorhergehenden
Ansprüche 4 bis 11 auf einem Substrat, bei dem das
Ausgangsmaterial und die Fremdphase als Pulvermi-
5 schung über eine Plasmaspritz (PS)-Technik auf dem
Substrat abgeschieden werden.
13. Verfahren zur Herstellung einer Wärmedämmschicht
aus einem Werkstoff nach einem der vorhergehenden
Ansprüche 4 bis 11 auf einem Substrat, bei dem das
10 Ausgangsmaterial und die Fremdphase als Pulvermi-
schung über eine Elektronenstrahl-Verdampfung auf
dem Substrat abgeschieden werden.
14. Verfahren zur Herstellung einer Wärmedämmschicht
15 aus einem Werkstoff nach einem der vorhergehenden
Ansprüche 4 bis 11 auf einem Substrat, bei dem zu-
nächst das Ausgangsmaterial auf dem Substrat abge-
schieden wird, und die Fremdphase in diese abge-
schiedene Schicht infiltriert wird.
20
15. Verfahren zur Herstellung einer Wärmedämmschicht
aus einem Werkstoff nach einem der vorhergehenden
Ansprüche 4 bis 11 auf einem Substrat, bei dem die
Fremdphase zum Teil zusammen mit dem Ausgangsmate-
25 rial auf dem Substrat abgeschieden und zum Teil in
die abgeschiedene Schicht infiltriert wird.

1/1

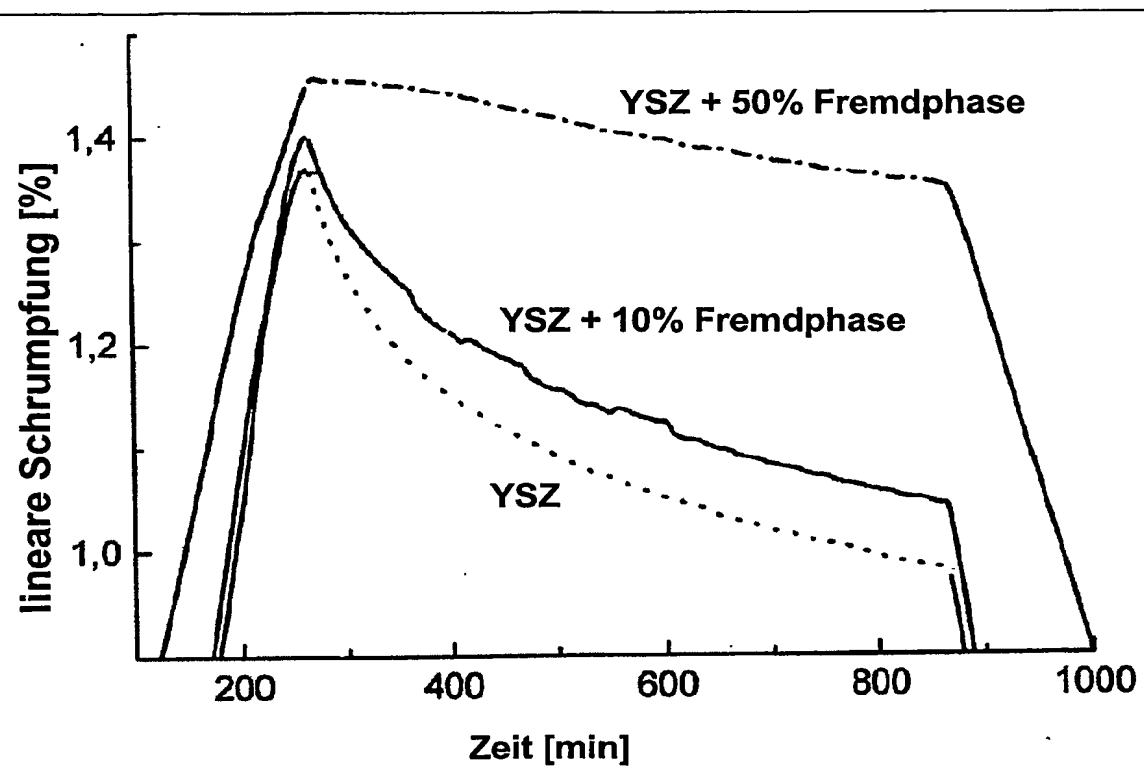


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intr Application No
PCT/DE 02/04636

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C23C4/10 F16L59/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C23C F16L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	VASSEN ET AL.: "Improvement of New Thermal Barrier Coating Systems Using a Layered or Gradient Structure" CERAM. ENG. SCI. PROC. (USA), vol. 22, no. 4, 2001, pages 435-442, XP009010501 page 439-441	1,2,4-6, 10,12
P,X	WO 02 081768 A (CAO XUEQIANG ;LEHMANN HENRY (DE); VASSEN ROBERT (DE); DIETRICH MAR) 17 October 2002 (2002-10-17) example C; table 1 --- -/--	1-6, 10-12

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 May 2003

Date of mailing of the international search report

23/05/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Munro, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter Application No

PCT/DE 02/04636

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 03, 27 February 1998 (1998-02-27) -& JP 09 287065 A (TOSHIBA CORP), 4 November 1997 (1997-11-04) Abbildung 1 und Absatz 22 abstract ---	4,5
X	DE 198 01 424 A (KERNFORSCHUNGSANLAGE JUELICH) 29 July 1999 (1999-07-29) column 1, line 66 -column 2, line 4; claims 1,2,8,9 ---	1,2,4, 7-9,12, 13
X	WO 99 23271 A (BAST ULRICH ;BEELE WOLFRAM (DE); GREIL PETER (DE); ALDINGER FRITZ) 14 May 1999 (1999-05-14) claim 14 ---	4
P,X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2003, no. 01, 14 January 2003 (2003-01-14) -& JP 2002 275615 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD), 25 September 2002 (2002-09-25) abstract; figure 2; table 1 -----	4,5,12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter

Application No

PCT/DE 02/04636

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 02081768	A	17-10-2002	DE 10158639 A1 WO 02081768 A2	17-10-2002 17-10-2002
JP 09287065	A	04-11-1997	NONE	
DE 19801424	A	29-07-1999	DE 19801424 A1	29-07-1999
WO 9923271	A	14-05-1999	WO 9923271 A1 DE 59801471 D1 EP 1029101 A1 JP 2001521988 T US 2002164430 A1 US 6440575 B1	14-05-1999 18-10-2001 23-08-2000 13-11-2001 07-11-2002 27-08-2002
JP 2002275615	A	25-09-2002	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte es Aktenzeichen

PCT/DE 02/04636

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C23C4/10 F16L59/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C23C F16L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	VASSEN ET AL.: "Improvement of New Thermal Barrier Coating Systems Using a Layered or Gradient Structure" CERAM. ENG. SCI. PROC. (USA), Bd. 22, Nr. 4, 2001, Seiten 435-442, XP009010501 Seite 439-441	1,2,4-6, 10,12
P,X	WO 02 081768 A (CAO XUEQIANG ;LEHMANN HENRY (DE); VASSEN ROBERT (DE); DIETRICH MAR) 17. Oktober 2002 (2002-10-17) Beispiel C; Tabelle 1 --- -/-	1-6, 10-12



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. Mai 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

23/05/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Munro, B

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 03, 27. Februar 1998 (1998-02-27) -& JP 09 287065 A (TOSHIBA CORP), 4. November 1997 (1997-11-04) Abbildung 1 und Absatz 22 Zusammenfassung ---	4,5
X	DE 198 01 424 A (KERNFORSCHUNGSANLAGE JUELICH) 29. Juli 1999 (1999-07-29) Spalte 1, Zeile 66 -Spalte 2, Zeile 4; Ansprüche 1,2,8,9 ---	1,2,4, 7-9,12, 13
X	WO 99 23271 A (BAST ULRICH ;BEELE WOLFRAM (DE); GREIL PETER (DE); ALDINGER FRITZ) 14. Mai 1999 (1999-05-14) Anspruch 14 ---	4
P,X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2003, no. 01, 14. Januar 2003 (2003-01-14) -& JP 2002 275615 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD), 25. September 2002 (2002-09-25) Zusammenfassung; Abbildung 2; Tabelle 1 -----	4,5,12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inter les Aktenzeichen

PCT/DE 02/04636

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 02081768	A	17-10-2002	DE	10158639 A1	17-10-2002
			WO	02081768 A2	17-10-2002
JP 09287065	A	04-11-1997	KEINE		
DE 19801424	A	29-07-1999	DE	19801424 A1	29-07-1999
WO 9923271	A	14-05-1999	WO	9923271 A1	14-05-1999
			DE	59801471 D1	18-10-2001
			EP	1029101 A1	23-08-2000
			JP	2001521988 T	13-11-2001
			US	2002164430 A1	07-11-2002
			US	6440575 B1	27-08-2002
JP 2002275615	A	25-09-2002	KEINE		